



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11329236 A**(43) Date of publication of application: **30 . 11 . 99**

(51) Int. Cl.

H01J 9/227
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/30
H01J 11/02

(21) Application number: **10123345**(22) Date of filing: **06 . 05 . 98**(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **IGUCHI YUICHIRO**
DEGUCHI YUKICHI
UCHIDA TETSUO

(54) **MANUFACTURE OF SUBSTRATE FOR PLASMA DISPLAY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a high-precision substrate for a plasma display at low cost.

SOLUTION: Electrode patterns are formed on a glass substrate by paste for electrode containing metal powder

and an organic binder as essential ingredients, then dielectric material paste containing glass powder and the organic binder as essential ingredients is applied on the patterns, thereafter the electrode patterns and by baking the dielectric material paste applied layer at the same time at the temperature of 450-620°C, the substrate for the plasma display is produced.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329236

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 J 9/227		H 0 1 J 9/227 E
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004 5 0 5
7/027		7/027
7/30		7/30
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02 B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)		

(21) 出願番号 特願平10-123345

(22) 出願日 平成10年(1998)5月6日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 井口 雄一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 出口 雄吉

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 内田 哲夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイ用基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高精度のプラズマディスプレイ用基板を低コストで製造する。

【解決手段】 ガラス基板上に、金属粉末と有機バインダーを必須成分とする電極用ペーストにより電極パターンを形成し、その上に、ガラス粉末と有機バインダーを必須成分とする誘電体ペーストを塗布した後、450～620℃で電極パターンおよび誘電体ペースト塗布層の焼成を同時に行うことによりプラズマディスプレイ用基板を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基板上に、金属粉末と有機バインダーを必須成分とする電極用ペーストにより電極パターンを形成し、その上に、ガラス粉末と有機バインダーを必須成分とする誘電体ペーストを塗布した後、450～620℃で電極パターンおよび誘電体ペースト塗布層の焼成を同時に行うことを特徴とするプラズマディスプレイ用基板の製造方法。

【請求項 2】 誘電体ペーストを塗布した後、ガラス粉末と有機バインダーを必須成分とする隔壁用ペーストを用いて隔壁パターンを形成し、電極パターンおよび誘電体ペースト塗布層と同時に焼成することを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマディスプレイ用基板の製造方法。

【請求項 3】 電極用ペースト中の金属粉末が、銀粉末を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のプラズマディスプレイ用基板の製造方法。

【請求項 4】 電極用ペーストおよび隔壁用ペーストに含まれる有機バインダーがそれぞれ感光性有機成分を含み、電極パターンおよび隔壁パターンの形成を、ペースト塗布、露光、現像により行うことを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のプラズマディスプレイ用基板の製造方法。

【請求項 5】 電極用ペーストに含まれる感光性有機成分が、ラジカル重合性化合物を含むことを特徴とする請求項 4 に記載のプラズマディスプレイ用基板の製造方法。

【請求項 6】 誘電体ペースト中のガラス粉末の熱軟化温度が、隔壁用ペースト中のガラス粉末の熱軟化温度より低く、その差が5～40℃であることを特徴とする請求項 2～5 いずれか 1 項に記載のプラズマディスプレイ用基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプラズマディスプレイ用基板の製造方法に関するものであり、特に、壁掛けテレビやコンピューターモニターに好ましく用いることができるプラズマディスプレイ用基板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、大型ディスプレイとしてプラズマディスプレイが注目されている。

【0003】 図 1 は、プラズマディスプレイの代表的な方式である A C 型プラズマディスプレイの構造例を示す斜視図であり、以下、これを用いてプラズマディスプレイの構造について説明する。

【0004】 図 1 に示されるプラズマディスプレイは、前面ガラス基板 1 と背面ガラス基板 9 をはり合わせて構成されている。前面ガラス基板 1 には基板の裏面にインジウムチン酸オキサイド (ITO) や酸化錫からなる透明電極 3 が帯状に複数本形成されている。この隣り合う透明電極間に通常 10 kHz ～ 数 10 kHz のパルス

状交流電圧を印加し表示用の放電を得るが、透明電極 3 のシート抵抗は数 10 Ω / cm^2 と高いため、電極抵抗が数 10 k Ω 程度になり、印加電圧パルスが十分に立ち上がらずに駆動が困難になる。そこで、抵抗値を下げるために、通常、金属製電極 4 が透明電極 3 上に形成されている。

【0005】 これらの電極は、鉛ガラスやビスマスを含む低融点ガラスからなる透明誘電体層によって被覆され、さらに、MgO を電子ビーム蒸着法により蒸着した保護膜 2 が形成されている。

【0006】 一方、背面ガラス基板 9 は、基板に表示データを書き込むための書き込み電極 8 を有し、該電極 8 は白色の誘電体層 7 で被覆されている。その上に、白色あるいは黒色の隔壁 5 が形成され、さらにスクリーン印刷等によって、赤、緑、青の各色に発光する蛍光体を塗布後、乾燥、焼成を行って蛍光体層 6 が形成されている。蛍光体層 6 は、赤色蛍光体粉末として (Y, Gd) $\text{BO}_3 : \text{Eu}$ (平均粒子径 3.6 μm)、緑色蛍光体粉末として (Zn, Mn) $_2\text{SiO}$ (平均粒子径 3.5 μm)、青色蛍光体粉末として (Ba, Eu) MgAlO (平均粒子径 3.7 μm) 等を用いてストライプ状に形成されている。

【0007】 上記前面ガラス基板 1 と背面ガラス基板 9 をマトリクス駆動が可能になるように合わせて、封着した後、排気、He、Ne、Xe などの混合ガスを封入し、駆動回路を実装することにより、プラズマディスプレイは作製されるものである。

【0008】 プラズマディスプレイにおいては、隣り合う透明電極の間にパルス状の交流電圧を印加するとガス放電が生じ、プラズマが形成され、ここで生じた紫外線が蛍光体を励起して可視光を発光し前面ガラス基板を通して表示発光することができる。実際のパネル駆動において、放電電極である透明電極には維持放電パルスが印加されており、放電を生じさせるときには、背面ガラス基板 9 上の書き込み電極との間に電圧を印加して対向放電を生じさせ、この放電が維持パルスによって放電電極間で維持される。

【0009】 上記したような電極、誘電体、隔壁を有する背面ガラス基板を製造する方法としては、従来から、次の方法が知られている。すなわち、金属粉末と有機バインダーからなる電極用ペーストを用いて、パターン印刷やフォトリソグラフィーで電極パターンを形成後、焼成して基板上に電極を形成する。次に、ガラス粉末と有機バインダーからなる誘電体ペーストを放電に用いる領域にスクリーン印刷後、焼成して誘電体層を形成する。さらに、ガラス粉末と有機バインダーからなる隔壁用ペーストを用いて、パターン印刷やサンドブラスト、リフトオフ、感光性ペースト法等で隔壁パターンを形成後、焼成して隔壁を形成する方法である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法においては、各ペーストを450℃～620℃でそれぞれ焼成する必要がある、加熱による熱歪みによって、それぞれの層を精度良く形成することが困難である。

【0011】また、ガラス基板を急加熱・急冷すると破損や歪みを生じるため、大型の焼成炉が用いられている。すなわち、電極、誘電体、隔壁の各層を形成する場合、各層それぞれを独立した焼成炉で焼成すると、急加熱・急冷が繰り返されるため、ガラス基板の破損や歪みが生じる。そこでガラス基板を急冷することなく電極、誘電体、隔壁を形成するために、大型の連続焼成炉を複数台使用する方法が取られているが、製造装置が大型化、コスト高となると共に、消費するエネルギーコストも膨大になる欠点があった。

【0012】そこでこの問題を解決する方法として、本発明者らは、電極、誘電体、隔壁の各層を形成する際の焼成工程を削減する検討を行い、その結果、複数の層の焼成を同時に行うことにより、焼成工程を削減できることを見出した。

【0013】すなわち、本発明は、焼成工程を削減し、低コストで、電極、誘電体、隔壁を精度良く形成したプラズマディスプレイ用基板を製造することをその目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記した本発明の目的は、ガラス基板上に、金属粉末と有機バインダーを必須成分とする電極用ペーストにより電極パターンを形成し、その上に、ガラス粉末と有機バインダーを必須成分とする誘電体ペーストを塗布した後、450～620℃で電極パターンおよび誘電体ペースト塗布層の焼成を同時に行うことを特徴とするプラズマディスプレイ用基板の製造方法によって達成することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明において、ガラス基板としては、一般的なソーダガラスや、通常プラズマディスプレイ用基板として使用されるガラス基板を用いることができる。

【0016】また電極用ペーストは、金属粉末と有機バインダーを必須成分とするものであり、金属粉末としては、銀、金、銅、アルミニウム、ニッケル、パラジウム、鉄、クロム等の金属もしくはこれらを含む合金など導電性を有するものであれば特に限定されないが、銀を90～100%含有するものが好ましい。銀の含有率を90%以上にすることにより、焼結性を向上させ、抵抗値を低くすることができる。

【0017】有機バインダーとしては、エチルセルロースやメチルセルロースなどのセルロース化合物、メチルメタクリレートやプロピルメタクリレートやブチルメタクリレートを原料モノマーとするアクリル系（共）重合体などを用いることができる。

【0018】特に、有機バインダーが感光性有機成分を含むものであると、電極用ペーストが感光性を有し、電極パターンの形成を感光性ペースト法で行うことができ、高精細なパターンを形成できる点で好ましい。

【0019】感光性有機成分としては、トリメチロールプロパントリアクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレート等のアクリル系モノマーや、ベンゾフェノン等の光重合開始剤を用いることができる。また、メチルメタクリレートやプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどのアクリル系モノマーを単独もしくは複数選択して重合させたポリマーを用いても良い。さらに、カルボキシル基やスルホン酸基などの側鎖を有するポリマーやオリゴマーをペースト中に混合することにより、アルカリ水での現像が可能な感光性ペーストとすることができ、好ましい。特に、感光性有機成分として、ラジカル重合性化合物を含むものを好ましく用いることができる。

【0020】また、上記電極用ペーストの特性を調製するために、有機溶媒や可塑剤、界面活性剤などを添加してもよい。

【0021】さらに電極用ペースト中にガラス粉末を混合することが、ガラス基板への接着性を向上させることができる点で好ましい。ガラス粉末の例としては、酸化ビスマスと酸化鉛の合計含有量が30～90重量%のガラス粉末が好ましく挙げられる。ガラス粉末中のこれらの含有量が低くなると熔融温度が上昇してガラス基板への接着力が低下し、含有量が多すぎると水分による劣化を受けやすくなる。

【0022】上記した電極用ペーストを用いてスクリーン印刷法や感光性ペースト法により、電極パターンを形成できる。

【0023】具体的には、スクリーン印刷法は、ステンレスやポリエステルメッシュに必要なパターン部分に対応する開口部分を残し、残りの部分を乳剤で遮蔽することにより作製したスクリーン版を用いて電極パターンを印刷する方法である。

【0024】一方、感光性ペースト法は、ペーストを塗布後、露光、現像することによりパターンを形成するので、より具体的には、感光性を有する電極用ペーストをスクリーン印刷やダイコーター、ロールコーターなどのコーターを用いて全面塗布した後、レーザー描画装置を用いたパターン露光やフォトマスクを介したパターン露光による露光を行った後、アルカリ水等による現像を行うことにより電極パターンを形成する。

【0025】次に誘電体ペーストについて説明する。本発明において、誘電体ペーストはガラス粉末と有機バインダーを必須成分とするものである。

【0026】誘電体ペーストに含まれるガラス粉末としては、熱軟化温度（Ts点）が470～600℃、好ましくは500～560℃のガラス粉末が挙げられる。ガ

ラス粉末の熱軟化温度を調整する方法として、ガラス粉末中に酸化ビスマスや酸化鉛を合計含有量で 30～90 重量%含有させる方法が有効である。また、ガラス粉末以外に酸化チタンやアルミナ等のフィラーを添加することにより白色化が可能になる。白色化によってプラズマディスプレイが点灯した場合に輝度が高くなる効果がある。

【0027】誘電体ペーストに用いる有機バインダーとしては、エチルセルロースやメチルセルロースなどのセルロース化合物、また、メチルメタクリレートやプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどのアクリル系モノマーを単独もしくは複数選択して重合させた、重合体、共重合体を用いてもよい。また、重合性官能基を持つモノマーやポリマーを用いてもよい。重合性官能基を持つモノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレート等のアクリル系モノマーを用いることができ、これらの化合物以外にベンゾフェノン等の光重合開始剤を用いてもよい。その他、ペースト塗布に際し、有機溶媒などで粘度を適宜調整して用いても良い。

【0028】誘電体ペーストを電極パターン上に塗布する方法としては、スクリーン印刷やダイコーターやロールコーターを用いたコーティング法を用いることができる。

【0029】本発明においては、上記した方法で形成された電極パターンおよび誘電体ペースト塗布層を 450～620℃で同時に焼成することにより、電極パターンおよび誘電体ペースト塗布層中の有機バインダーを同時に除去するものであり、焼成工程を削減することができるため、低コストで製造することができる。さらに各層が精度よく形成されると共に各層間の接着強度も高くなり、工程中の欠陥が生じにくい。

【0030】焼成は、ローラーハース型連続焼成炉やバッチ式焼成炉を用いて行う。焼成温度は 450～620℃で、好ましくは、520～590℃である。

【0031】なお、隔壁パターンの形成は、誘電体ペースト塗布後であればいつでも良いが、電極パターンおよび誘電体ペースト塗布層焼成前であることが、隔壁パターンの焼成も同時に行うことができるので、一層本発明の効果が発揮できる。

【0032】隔壁パターンの形成は、ガラス粉末と有機バインダーを必須成分とする隔壁用ペーストを用いて、電極パターンの形成法と同様な方法で形成することができる。

【0033】ガラス粉末としては、熱軟化温度（ T_s 点）が 450～590℃、好ましくは 500～560℃のガラス粉末を用いることができる。ガラス粉末の組成は、酸化ビスマス、酸化鉛を合計で 15～80 重量%含有するガラス組成を好ましく挙げることができるが、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化リチウムを 2～15

重量%含有するガラス等も用いることができる。

【0034】特に誘電体ペースト中のガラス粉末の熱軟化温度が、隔壁用ペースト中のガラス粉末の熱軟化温度より低く、その差が 5～40℃であることが誘電体層と隔壁の間の剥離を防止する点で好ましい。5℃未満では、隔壁が焼成収縮する時点で、誘電体が十分軟化していないため、誘電体に亀裂が生じる。また、40℃を越えると、隔壁が傾くなどの欠点が生じる。熱軟化温度やガラス転移温度の測定法は、次の様にするのが好ましい。示差熱分析（DTA）法を用いて、ガラス試料約 100mg を 20℃/分で空气中で加熱し、横軸に温度、縦軸に熱量をプロットし、DTA 曲線を描く。DTA 曲線における吸熱点から、ガラス転移温度と熱軟化温度を読みとる。

【0035】隔壁用ペーストの有機バインダーとしては、上記電極用ペーストで挙げたものを使用することができる。

【0036】上記の隔壁用ペーストをスクリーン印刷法やサンドブラスト法、リフトオフ（アディティブ）法、感光性ペースト法により、隔壁パターンを形成できる。なお、スクリーン印刷法、感光性ペースト法については、電極パターンの形成方法で説明した方法と同様の方法を意味するものとする。隔壁パターンの形成についても、電極パターンの形成と同様、感光性ペースト法で行うことが好ましい。

【0037】上記サンドブラスト法は隔壁ペーストを塗布乾燥後、ドライフィルムレジストや液体レジストをラミネートもしくは塗布した後、フォトリソグラフィによるパターン加工を行い、サンドブラストによって不要な部分を除去・レジストの剥離によって隔壁パターンを形成する方法である。また、リフトオフ（アディティブ）法は、ドライフィルムレジストをガラス基板にラミネートした後、フォトリソグラフィでパターン加工して、隔壁が必要な部分に対応するレジストを除去した後、隔壁用ペーストをその部分に埋め込んだ後、隔壁以外のレジストを焼成や溶解して除去する方法である。さらに上記の隔壁用ペーストを塗布する方法として、フィルム上に塗布した後に乾燥して得られた感光性グリーンシートを用いることもできる。

【0038】その他、隔壁パターンは、上記隔壁用ペーストを用いてパターンを形成した後、さらに黒色ガラスを含有するペーストをその上に塗布して、パターンを形成する二段式の方法で形成しても良い。なお黒色ガラスとしては、ホウ珪酸鉛やホウ珪酸ビスマス系のガラスにクロムや鉄、マンガン、コバルト、ニッケル、ルテニウムなどの酸化物を混合したガラスを用いることができる。

【0039】本発明は、従来は電極、誘電体、隔壁を形成するために、それぞれ必要であった焼成工程を削減するものであり、装置の小型化、省エネが可能であると

もに、焼成による収縮がほぼ同時に生じるため、各層を精度良く形成することができ、生産歩留まりも向上する。

【0040】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて説明する。但し、本発明はこれらに限定されない。

【0041】実施例1

以下の組成からなる電極用混合物を3本ローラー混練機*

銀粉末（平均粒子径1.5 μ m）	60重量部
バインダー（メタクリル酸とメタクリル酸メチル共重合体）	10重量部
感光性モノマー（トリメチロールプロパントリアクリレート）	10重量部
光重合開始剤（チバガイギー社製イルガキュア651）	3重量部
ガラスフリット（ホウ珪酸ビスマスガラス：ガラス転移温度460℃、熱軟化温度500℃）	2重量部
γ-ブチロラクトン	15重量部

次に、以下の組成からなる混合物を3本ローラー混練機 ※印刷・乾燥して、誘電体ペースト塗布層を形成した。

で混練後、電極パターンを形成した基板上にスクリーン※

【0043】

平均粒子径3.0 μ mのガラス粉末（ビスマス含有バリウムホウ珪酸ガラス、ガラス転移温度480℃、熱軟化温度520℃）	60重量部
酸化チタン	15重量部
バインダー（エチルセルロース）	10重量部
テルピネオール	15重量部

電極パターンの形成、誘電体ペースト塗布を終えた基板を560℃で焼成し、電極と誘電体を形成した。電極と誘電体を形成した基板上に、熱軟化温度470℃のガラス粉末65重量部とエチルセルロース20重量部、テルピネオール15重量部からなる隔壁用ペーストをスクリーン印刷法により隔壁パターンを印刷した後、540℃で焼成を行って隔壁を形成しプラズマディスプレイ用基板を製造した。

【0044】実施例2

★

銀粉末（平均粒子径1.5 μ m）	60重量部
バインダー（メタクリル酸とメタクリル酸メチル共重合体）	10重量部
感光性モノマー（トリメチロールプロパントリアクリレート）	10重量部
光重合開始剤（チバガイギー社製”イルガキュア”651）	3重量部
ガラスフリット（ホウ珪酸ビスマスガラス：ガラス転移温度460℃、熱軟化温度500℃）	2重量部
γ-ブチロラクトン	15重量部

次に、以下の組成からなる混合物を3本ローラー混練機 ☆印刷・乾燥して、誘電体ペースト層を形成した。

で混練後、電極パターンを形成した基板上にスクリーン☆40

【0046】

平均粒子径3.0 μ mのガラス粉末（ビスマス含有バリウムホウ珪酸ガラス、ガラス転移温度480℃、熱軟化温度520℃）	60重量部
酸化チタン	15重量部
バインダー（エチルセルロース）	10重量部
テルピネオール	15重量部

さらに、以下の組成からなる混合物を3本ローラー混練機で混練後、電極パターン・誘電体ペースト層を形成したガラス基板（400mm角）上に全面スクリーン印刷・乾燥した後に、ピッチ150 μ m、開口部20 μ mのストライプ状に設計されたフォトマスクを載せて、露光◆50

*で混練後、400mm角のガラス基板PD200（旭硝子社製）上に全面スクリーン印刷・乾燥した後に、ピッチ150 μ m、開口部40 μ mのストライプ状に設計されたフォトマスクを載せて、露光量600mJ/cm²で光照射した後に、0.3%炭酸ナトリウム水溶液で現像して電極パターンを形成した。

【0042】

★以下の組成からなる混合物を3本ローラー混練機で混練後、PD200ガラス基板（400mm角）上に全面スクリーン印刷・乾燥した後に、ピッチ150 μ m、開口部40 μ mのストライプ状に設計されたフォトマスクを載せて、露光量600mJ/cm²で光照射した後に、0.3%炭酸ナトリウム水溶液で現像して電極パターンを形成した。

30 【0045】

◆量1000mJ/cm²で光照射した後に、0.3%炭酸ナトリウム水溶液で現像して隔壁パターンを形成した。

【0047】

ガラス粉末（平均粒子径 3.5 μm 、リチウムホウ珪酸ガラス）

ガラス転移温度 480℃、熱軟化温度 530℃)

60 重量部

バインダー（メタクリル酸とメタクリル酸メチル共重合体）

10 重量部

感光性モノマー（トリメチロールプロパントリアクリレート）

10 重量部

光重合開始剤（チバガイギー社製イルガキュア 651）

3 重量部

γ-ブチロラクトン

17 重量部

さらに、上記の工程により、電極パターンの形成、誘電体ペースト塗布、隔壁パターン形成を終えた基板を 560℃で焼成したところ、電極、誘電体、隔壁を形成したプラズマディスプレイ用基板を得ることができた。

【0048】

【発明の効果】本発明のプラズマディスプレイ用基板の製造方法は、ガラス基板上に、金属粉末と有機バインダーを必須成分とする電極用ペーストにより電極パターンを形成し、その上に、ガラス粉末と有機バインダーを必須成分とする誘電体ペーストを塗布した後、450～620℃で電極パターンおよび誘電体ペースト塗布層の焼成を同時に行うものであるため、製造装置の小型化、省エネが可能であり、低コストでプラズマディスプレイ用基板を製造することができる。さらに、焼成による収縮がほぼ同時に生じるため、電極、誘電体層、隔壁を精度良く基板上に形成出来るとともに、電極と誘電体層、誘*

* 電体層と隔壁間の接着強度も高くなり、工程中の欠陥が生じにくく、生産歩留まりも向上する。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】AC型プラズマディスプレイの一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

1：前面ガラス基板

2：保護膜

3：透明電極

4：金属製電極

5：隔壁

6：蛍光体層

7：誘電体層

20 8：書き込み電極

9：背面ガラス基板

【図1】

